

Sveučilište u Zagrebu  
**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **METALI, POLIMERI I KOMPOZITI KAO BIOMATERIJALI**

Josip Gašparinčić

Zagreb, 2007

Sveučilište u Zagrebu  
**Fakultet strojarstva i brodogradnje**

# **METALI, POLIMERI I KOMPOZITI KAO BIOMATERIJALI**

Voditelj rada:  
doc. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

Josip Gašparinčić

Zagreb, 2007

## ZAHVALA

Zahvaljujem se roditeljima na strpljenju, moralnoj pomoći i povjerenju koje su mi ukazali tokom studija te prilikom pisanja završnog rada.

Posebice se zahvaljujem dr. sc. Aleksandru Sušiću koji mi je dragocjenim savjetima, prijedlozima i sugestijama omogućio da uspješno završim ovaj rad.

Također se zahvaljujem doc. dr. sc. Tanji Jurčević Lulić na pomoći tijekom pisanja završnog rada.

## IZJAVA

Izjavljujem da sam završni rad na temu „Metali, polimeri i kompoziti kao biomaterijali“ izradio samostalno koristeći navedenu stručnu literaturu i znanje stečeno tijekom studija. Stručnu pomoć u odabiru literature te korisnim savjetima prilikom izrade svesrdno mi je pružio pomoć dr. sc. Aleksandar Sušić.

Josip Gašparinčić

---

## SADRŽAJ

ZAHVALA: .....	3
IZJAVA: .....	4
SADRŽAJ: .....	5
SAŽETAK: .....	6
POPIS OZNAKA: .....	7
POPIS SLIKA .....	8
POPIS TABLICA .....	10
1. UVOD: .....	11
2. BIOMATERIJALI – klasifikacija i ponašanje raznih tipova biomaterijala: .....	13
3. METALNI BIOMATERIJALI: .....	22
4. POLIMERNI MATERIJALI: .....	28
5. KOMPOZITI: .....	47
6. ZAKLJUČAK: .....	51
LITERATURA: .....	53

## SAŽETAK RADA

U ovom radu sam opisao metale, polimerne i kompozitne materijale, koji se koriste kao biomaterijali. Biomaterijali su materijali koji se ugrađuju u ljudsko tijelo sa zadaćom da zamjene ili poboljšaju funkcionalnost ljudskog tijela.

Znanstvenici su od početka 19. stoljeća istraživali kako zamjeniti dijelove tijela, pogotovo kosti, a da implantat u potpunosti zamijeni funkcionalnost i da preuzme dotičnu silu koja djeluje u toj točki.

U radu sam opisao pojedinu grupu materijala te napravio usporedbu za što se koristi određeni materijal.

## POPIS OZNAKA:

## OZNAKA, JEDINICA

## ZNAČENJE

$T_g$ , °C	temperatura staklišta
$T_f$ , °C	temperatura tečišta
$T_m$ , °C	temperatura tališta
$\varepsilon_g$ , mm	entropijska deformacija
$\varepsilon_f$ , mm	elastoviskozna deformacija
$\varepsilon_x$ , mm	dogovorena vrijednost trajnog istezanja
$\varepsilon_u = \varepsilon_p$ , mm	prekidno istezanje
$\varepsilon_{ul}$ , mm	elastična deformacija
$\varepsilon_v$ , mm	viskozna deformacija
$\varepsilon_{ET}$ , mm	entropijsko elastična deformacija
$\varepsilon_{EN}$ , mm	energijski elastična deformacija
$\varepsilon_p$ , mm	plastična deformacija
$R_r$ , $\frac{N}{mm^2}$	granica razvlačenja
$R_m$ , $\frac{N}{mm^2}$	rastezna čvrstoća
$R_p$ , $\frac{N}{mm^2}$	prekidna čvrstoća
$R_x$ , $\frac{N}{mm^2}$	konvencionalna granica razvlačenja
$E_p$ , GPa	modul elastičnosti
$F_m$ , N	maksimalna sila
$F_p$ , N	prekidna sila
$A_0$ , mm <sup>2</sup>	poprečni presjek
$\sigma$ , $\frac{N}{mm^2}$	naprezanje

## POPIS SLIKA

Slika 1: primjer nanostrukture ugljika C60 sa prikopčanim proteinom. Takva struktura bi mogla u svojoj unutrašnjosti sadržavati lijekove ili otrove ovisno o primjeni. Proteinski rep bi služio kao usmjerivač nanostrukture do specifične mete.....	14
Slika 2: primjer pločice za kosti (lijevo) i vijka (desno).....	16
Slika 3: najmeštavanje pločice na unutarnju stranu ukrivljene kosti može opteretiti pločicu sa punom silom.....	16
Slika 4: najmeštavanje pločice pravokutno na radij zakrivljenja kosti uzrokuje trenutnu napetost u pločici.....	16
Slika 5: krivulja izdržljivosti za titanove legure kog različitih temperatura. Vidi se smanjenje opterećenja kod porasta temperature. ....	17
Slika 6: Efekt nikla (Ni) i kroma (Cr) na austenitnu fazu nehrđajućeg čelika koji sadrži 0,1 % ugljika (C).....	20
Slika 7: Efekt hladne obrade na popuštanje i vlačnu čvrstoću.....	21
Slika 8: Dijagram ovisnosti vlačne čvrstoće od naprezanja CoNiCrMo – legure.....	23
Slika 9: Polimerika – pd sirovina do polimernih materijala i polimernih tvorevina propisanih svojstava.....	28
Slika 10: Vrste polimerizacija – makromolekulna tehnika.....	29
Slika 11: Vrste polimerizacije i polimera.....	30
Slika 12: sastojci polimernog materijala.....	31
Slika 13: Tipična termomehanička krivulja linearnog amornog polimera (poliizobutilen): A – staklasto stanje, B – gumasto stanje, C – kapljasto stanje, $T_g$ – staklište, $T_f$ – tecište (temperatura prijelaza u kapljasto stanje), $\epsilon_g$ i $\epsilon_f$ – dogovoreni iznosi entropijske i elastoviskozne deformacije.....	35



Slika 14: Nominalni dijagram rastezno naprezanje - istezanje za neke materijale.  $R_r$  – granica razvlačenja,  $R_x$  – konvencionalna granica razvlačenja,  $R_m$  – rastezna (vlačna) čvrstoća,  $R_p$  – prekidna čvrstoća,  $\epsilon_x$  – dogovorena vrijednost trajnog istezanja,  $\epsilon_x = \sigma$  – konačno istezanje, istegnuće,  $\epsilon_{el}$  – elastična deformacija,  $\epsilon_u = \epsilon_p$  – prekidno (ukupno) istezanje, a: sivi lijev ili PS, PMMA, UP, b: PE-LD, c: PA ili PE, d: niskouglični čelik, e: Al, Cu, PA.....36

Slika 15: Rentgenska slika kosti štakora (a) prije implatacije, (b) odmah nakon implatacije, (c) 12 tjedana po implataciji HA/TCP materijala, koji je prepojen sa MSC ljudskim stanicama i (d) 12 tjedana poslije implatacije HA/TCP materijala bez MSC ljudskih stanica. U oba primjera je došlo do zacjelivanja kosti samo što je efekt kod implatata sa MSC ljudskim stanicama učinkovitiji.....37

## POPIS TABLICA

Tablica 1: Sastav nehrđajućeg čelika .....	22
Tablica 2: Mehanička svojstva nehrđajućeg čelika za implatate .....	24
Tablica 3: Mehanička svojstva CoCr – legura .....	25
Tablica 4: Kemijski sastav titanove legure .....	26
Tablica 5: Mehanička svojstva titana i njegovih legura .....	27
Tablica 6: Svojstva polimernih materiala .....	35
Tablica 7: Prednosti i nedostaci polimernih materiala .....	41
Tablica 8: Osnovna mehanička svojstva nekih keramika: .....	49

## 1. UVOD

Biomaterijali su biološki materijali te materijali koji se koriste za ugrađivanje te nadomještavanje u živom tkivu. Za biomaterijale se je najprije počeo koristiti nehrđajući čelik koji ima dobru toplinsku i električnu vodljivost. S vremenom su se čeliku počeli dodavati legirani elementi koji su mu povećali mehanička svojstva i produžili korozijsku postojanost u tkivu. Kako je razvoj implantata napredovao, tako su se uvodili i novi metali i njihove legure kao što su kobalt krom legure te titan i njegove legure. Bitna je biokompatibilnost kod biomaterijala koja omogućuje da okolno tkivo prihvati materijal kao „živi“ dio u tijelu.

U pedesetim godinama 20. stoljeća su se počeli razvijati umjetni materijali – polimeri i kompoziti. Glavna prednost tih materijala jest manja masa, te bolja mehanička svojstva, posebice čvrstoća, žilavost i tvrdoća.

Ako pogledamo dublje u povijest neka arheološka nalazišta su otkrila da su već stari Rimljani upotrebljavali neke od implantata kao što su žice od zlata koje su držale ispadnuti zub na mjestu. Žice su bile učvršćene na susjedne zdrave zube. Umjetne oči, uši, zube i nosove su otkrili kod egipatskih mumija. Kinezi i Indijci su upotrebljavali vosak i smolu za rekonstrukciju vanjskih dijelova tijela. Uz upotrebu znanja iz medicine, biologije, kemije i fizike materijala, primjena biomaterijala se u zadnjoj polovici stoljeća jako razvila i unaprijedila.

Upotreba biomaterijala je iz godine u godinu sve veća, a najviše zbog većeg udjela starije populacije kojima su potrebna pomagala kod kretanja, a tako i nažalost i među mladom populacijom koji stradavaju u prometnim nesrećama.

Bez obzira na to da se mnogi dijelovi proizvode serijski, cijena pojedinih komada je i dalje visoka, ponajprije zbog ulaganja u razvoj novih materijala koji bi ostali trajno u živom tkivu.

Biomaterijali se ne upotrebljavaju samo za izradu implantata nego se također upotrebljavaju za uzgajanje staničnih kultura, za testiranje krvnih proteina u kliničkim laboratorijima, kod procesiranja biomolekula u biotehnologiji te za stanično – silikonske biočipove.

Biomaterijali se rijetko sami upotrebljavaju. U većini slučajeva se integriraju u određene medicinske naprave i implantate. Umjetni biomaterijali mogu biti su različiti metali, keramika, polimeri, staklo, ugljični materijali, tkanine i kompozitni materijali. Ti materijali se mogu upotrijebiti kao mehanički dijelovi, prevlake, vlakna, prekrivni filmovi i pjene.

Da bi lakše razumijeli definiciju, biomaterijali su definirani kao neživi materijali koji se upotrebljuju u medicinske svrhe.

Ako odstranimo riječ „medicinski“ definicija postaje općenita, a ipak upotrebljiva. Ako maknemo riječ neživi, definicija postaje još općenitija te možemo u nju uključiti gradnju tkiva i primjene hibridnih tkiva kod kojeg sudjeluju žive stanice.

## 2. BIOMATERIJALI – KLASIFIKACIJA I PONAŠANJE RAZNIH TIPOVA BIOMATERIJALA

Povijesnica:

Trauma, degeneracija i bolesti su najčešći povod kirurškoj zamjeni ili popravku. Ponekad je kirurška zamjena jedino rješenje i put do ozdravljenja. Najčešće je to zamjena skeletnih dijelova što uključuje koljena, kukove, prste, zube, donju čeljust i vertebrale diskove. Svjetski promet sa biomaterijalima se giba oko 24 milijarde dolara. Oko 55 % otpada na ortopediju i na stomatologiju. Do 2000. godine je upotreba polagano rasla, a onda slijedi veći porast tako da je te godine bio ukupan promet sa biomaterijalima 13 milijardi dolara. Od te godine pa do danas upotreba raste sve više i više. Najčešće zbog tehnološkog napretka i većeg broja starije populacije, a isto tako je sve veći broj mlade populacije kojima je potrebna zamjena.

Biomaterijali:

Po definiciji je biomaterijal neotrovnost supstanca koja se uključuje u sistem da poveća ili zamjeni funkcionalnost tkiva ili organa. Umjetni materijali su se počeli razvijati malo manje od stoljeća nazad u svrhu da bi se mogli zamijeniti različiti dijelovi tijela. Takvi materijali imaju sposobnost biti u dodiru sa tjelesnim tekućinama i to duže vrijeme dok se ne pojave neke kontrareakcije.

Povijesni razvoj biomaterijala:

Jedna od prvih primjena biomaterijala je poznata još iz rimskog doba, gdje su ispale zube učvršćivali sa zlatnim impalatima na susjedne zube. U početku 20. stoljeća pločice su se uspješno ugrađivale na kost i ubrzavale njihovo cjeljenje. Početkom pedesetih godina prošlog stoljeća je počeo razvoj i klinički pokusi sa umjetnim srcem, što se do danas dobro razvilo.

Razvojni faktori kod biomaterijala:

Kirurzi i inženjeri zajedno odabiru materijal i dizajnerski problem. Svrha toga je da ne dođe do prenaklog padanja funkcije implantata kroz mehanička oštećenja, da ne dođe do korozije i neodgovarajuće biokompatibilnosti i da postoji mogućnost mjerenja laserom. Keramika je najbolji izbor sa svim potrebnim svojstvima, osim za kosti, jer je krhka.

Materijali za implantate:

Prihvaćeno je da nijedan material ugrađen u tijelo ne može biti u potpunosti kompatibilan. Jedina supstanca koju tijelo proizvede je ona podešavajuća, koju tijelo prepozna kao stranu.

Razvrstavanje biomaterijala:

Kada se sintetički materijal postavi u ljudsko tijelo, tkivo reagira ovisno o tome kakav je materijal. Općenito postoje 3 podjele ovisno o tome kako se tkivo ponaša prema materijalu. To su bioinertni, bioaktivni i bioresorpcijski materijali, koji se mogu dobro prilagođavati.

Bioinertni biomaterijali:

Taj termin označava materijal koji se jednom postavi u tijelo i ima minimalni utjecaj na okolno tkivo. Primjeri takvih materijala su nehrđajući čelik, titan, aluminij, cirkonij i polietilen sa ultra visokom molekularnom masom. Vlaknaste kapsule se stvore oko bioinertnog implatata, znači biofunktionalnost se uzdaje u tkivo koje okružuje implatat.

Bioaktivni biomaterijali

To su materijali koji se kod ugradnje spajaju na kost, ponekad i na meko tkivo. To se događa kroz vrijeme, ovisno o kinetičkoj modifikaciji površine i ovisno o aktivaciji implantata sa živom kosti. Ioni razmjenjuju reakcije između bioaktivnog implatata i tjelesnih tekućina.

## Biorazgradljivi biomaterijali

Ti materijali se stavljaju na takva mjesta gdje se tkivo gubi. Primjeri takvih materijala su kalcijev(III) fosfat  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$  i materijali iz polilaktičkih kopolimernih kiselina. Ostali materijali, koji se za to upotrebljavaju su kalcijev oksid ( $\text{CaO}$ ), kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).

## BIOKOMPATIBILNOST:

Biokompatibilnost je sposobnost pravilnog odaziva materijala u odnosu na tijelo kod specifičnih primjena. Biokompatibilnost se dijeli na površinsku i strukturnu biokompatibilnost implatata.

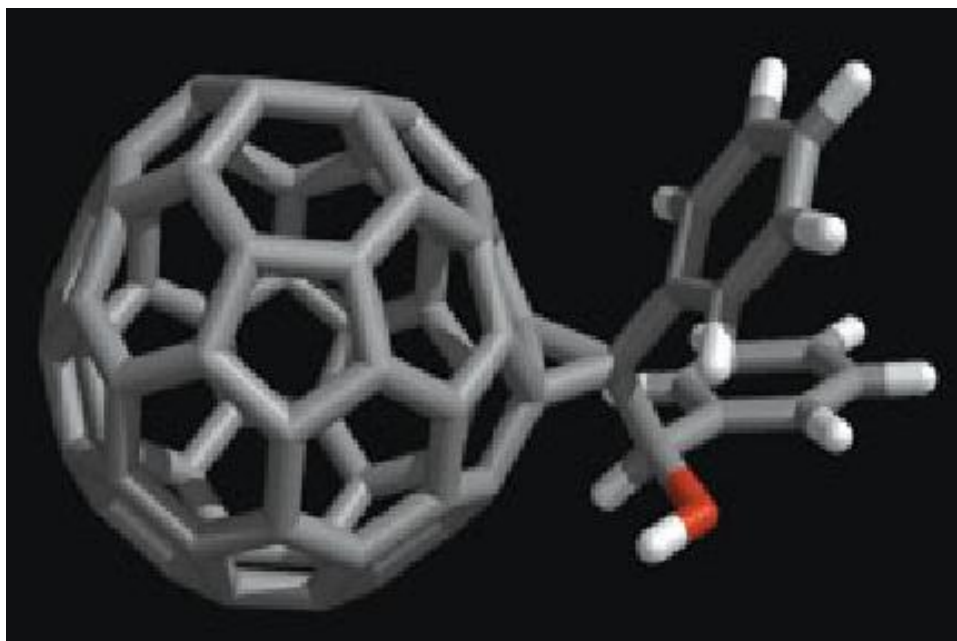
Površinska biokompatibilnost znači biološku, kemijsku i fizikalnu usklađenost implatata s tijelom.

Strukturna biokompatibilnost predstavlja optimalnu prilagodbu mehaničkom ponašanju tkiva. Tako je strukturna biokompatibilnost povezana sa mehaničkim svojstvima implatata: modul elastičnosti, čvrstoća, oblik implatata i minimalna međufaza napetosti na dodiru između implatata i tkiva.

Za optimalnu interakciju između biomaterijala i tkiva su potrebne i površinska i strukturna kompatibilnost. Definicija biomaterijala i biokompatibilnosti nas postavljaju pred činjenicu da biomaterijale proučavamo dublje od ostalih materijala sa kojima se bavi tehnologija materijala.

## TOKSIČNOST BIOMATERIJALA:

Biomaterijali ne smiju biti toksični. Iznimka su vrste materijala koji su građeni posebno sa tom namjenom. Kao primjer možemo navesti „pametnu bombu“ koja je zasnovana tako da potraži specifične žive strukture u tijelu sa namjenom da ih uništi. Takva struktura je npr. kancerogena stanica ili virus HIV. U tu svrhu se najčešće upotrebljava nanostruktura C60 sa primjerenim proteinskim (encinskim) repom, koji služe kao indikator mete.



Slika 1: primjer nanostrukture ugljika C60 sa prikopčanim proteinom. Takva struktura bi mogla u svojoj unutrašnjosti sadržavati lijekove ili otrove ovisno o primjeni. Proteinski rep bi služio kao usmjerivač nanostrukture do specifične mete. [1]

Najveći problem kod toga je, što se teško spajaju proteini sa C60. Biomaterijali pripadaju nanometarskom svijetu, zato mora toksikologija proučavati toksičnost materijala na istom nivou. Tako migracija tvari iz biomaterijala postaje značajan faktor toksičnosti. Kod polimera puno čestica sa malom molekularnom masom otpadne i tako predstavljaju opasnu fiziološku aktivnost i staničnu toksičnost. Biomaterijali zato ne smiju izgubiti masu, osim ako su za to građeni. Toksikologija se kod gradnje novih materijala bavi ponajprije tim pitanjima.

#### CIJELJENJE:

Kod cijeljenja organa u kojima su prisutni materijali ili naprave, odvijaju se posebni procesi. Oštećenja tkiva uzrokuju reakcije upale, koje vode do zacijeljivanja rane. Kod prisutnosti krutog implantata je odaziv tijela promjenjiv. Također intezitet i vrijeme trajanja reakcije varira s obzirom na anatomske položaj implantata.



Dobro poznavanje odaziva tijela na biomaterijalne implatate je ključnog značaja u bioinženjerstvu. Tako su se razvile naprave kao što su nanočip za kuk, kojeg razvijaju na Sveučilištu u Alberti. Čip sa vlastitim napajanjem i bežičnom vezom mjeri brzinu cijeljenja kosti. Takav čip ne bi pripomogao samo boljem razumjevanju cijeljenja, nego bi smanjio dozu zračenja, koju mora pacijent primiti kod sadašnjih načina praćenja cijeljenja.

## STATIČKA OPTEREĆENJA

Statički nestabilne konstrukcije se mogu uništiti već kod same operacije što opisuje najčešći slučaj da tokom cijeljenja ili uporabe proteza nastupaju sile, kojima se sama konstrukcija ne može oduprijeti. Zato je od velikog značenja da se kod konstruiranja implantata napravi proračun opterećenja za granične sile i da je vrijednost odstupanja čim veća.

Najčešće se kod kompliciranih fraktura kosti koristi pločica, koju sa vijcima pričvrstimo na oštećenu kost te tako rasteretimo i fiksiramo kost te na taj način ubrzamo zacjeljivanje kosti. Pločica mora imati definiranu čvrstoću i krutost jer u suprotnom dolazi do deformacija i micanja ozljeđenog dijela kosti što opet usporava cijeljenje. Drugo još značajnije svojstvo pločice je krutost jer u slučaju premale krutosti dolazi do deformacija pločice. Važno je također i opterećenje kosti tijekom cijeljenja jer kad se pločica makne kost doživi šok jer je pločica preuzimala cjelokupno opterećenje i tako krutost kosti može opasti. To dovodi do toga da je kost nakon odstranjivanja pločice još uvijek krhka i postoji opasnost od nove frakture.

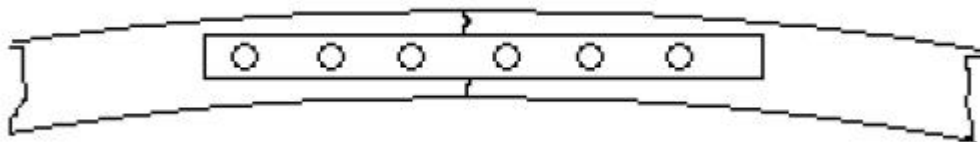


Slika 2: primjer pločice za kosti (lijevo) i vijka (desno) [1]

Ako kost nije dovoljno kruta dolazi do dodatnih naprezanja u kosti zbog deformiranja. Zato je značajan i položaj namještene pločice. Najmještanje pločice na unutarnjoj strani ukrivljene kosti može dovesti do prjenosa cijelog opterećenja na pločicu. Nenamještanje pločice okomito na radijus zakrivljenja kosti uzrokuje trenutno naprezanje u pločici, jer se na vanjskoj strani rasteže, a na unutarnjoj se tlači. Kada namještamo pločicu moramo voditi računa o tome da je napetost na pločici u dozvoljenim granicama.



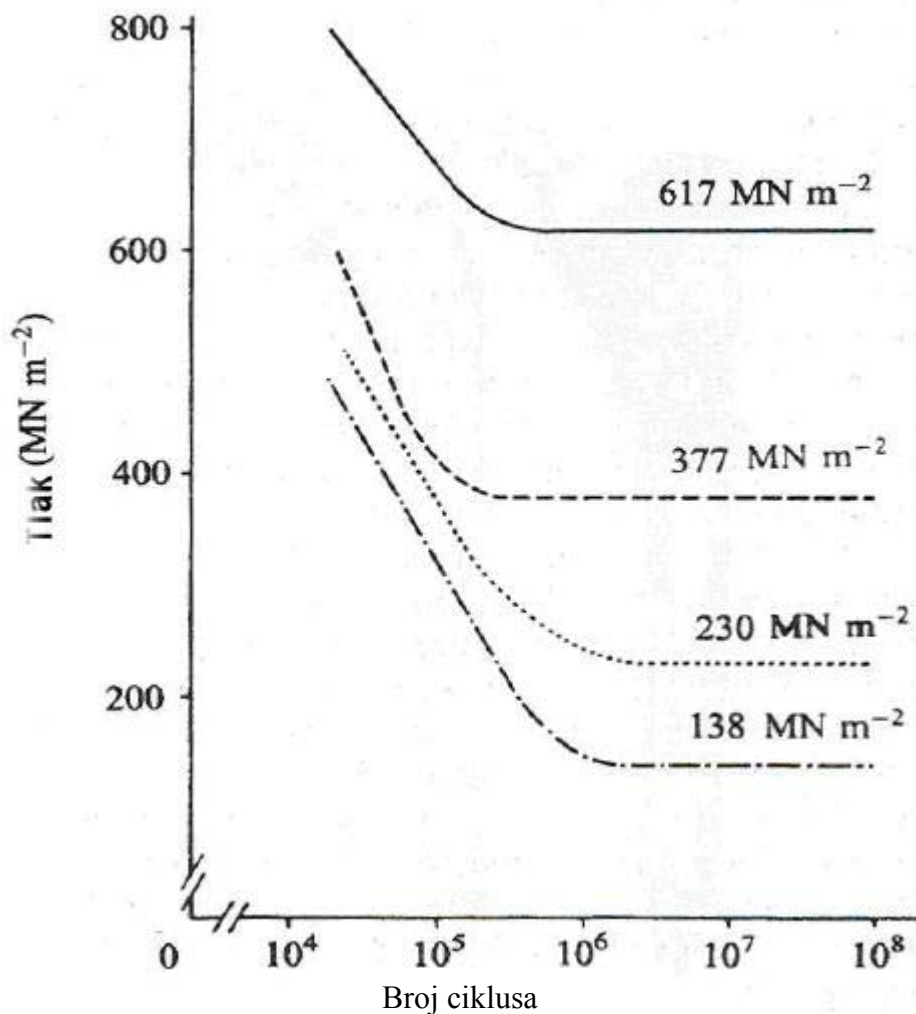
Slika 3: Namještanje pločice na unutarnju stranu ukrivljene kosti može opteretiti pločicu maksimalnom silom. [1]



Slika 4: Namještanje pločice okomito na radijus zakrivljenja kosti uzrokuje trenutno naprezanje u pločici. [1]

## CIKLIČKO OPTEREĆENJE BIOMATERIJALA

Uništavanje materijala kod cikličkog opterećenja nazivamo umor materijala. Umor se počne pojavljivati sa nastankom mikroskopskih pukotina koje se nakon toga samo povećavaju i šire sa svakim novim ciklusom. Sa povećavanjem i rastom pukotina pada krutost materijala.



Slika 5: Krivulja izdržljivosti za titanove legure ko različitih temperatura. Vidi se smanjenje opterećenja kod porasta temperature. [1]

Kod metala lokalno naprezanje uzrokuje i geometrijski oblik površine, zato je važno konstruirati takve površine da se pojavljivanje takvog naprezanja što više smanji.

Umor kosti se javlja kod intenzivnih ciklusa opterećenja, recimo kod igranja košarke dulje vrijeme. Kost reagira na povećano opterećenje sa rekonstrukcijskim procesom, koji uzrokuje manje pukotine u kosti. Rekonstrukcijski proces kod ljudi traje 4 – 6 tjedana. Može doći kod naprezanja i do bolova u kosti i do frakture.

Jedan od najviše opterećenih biomaterijala je umjetna srčana zaklopka, koja mora pretrpjeti oko 36 milijuna ciklusa godišnje. Nije dobro često mijenjati zaklopku te se zbog toga proizvodi iz ugljično-silikonske karbidne slitine jer ne prenose prevelika ciklička opterećenja.

## TROŠENJE KOD BIOMATERIJALA

Do trošenja materijala dolazi zbog trenja među kliznim površinama. Trošenju su najviše podložni umjetni zglobovi i pločice. Kod pločica su problematični pomaci na mikroskopskoj razini, koji s vremenom istroše površinu koja štiti od korozije te dođe do propadanja pločice. To možemo izbjeći tako da smanjimo aktivnost oštećenog dijela.

Trošenje ovisi i o tvrdoći materijala. Pokazano je da se keramika najmanje troši, onda slijede metali i polimeri.

Iz biološkog gledišta problem predstavljaju odvojene čestice koje tijelo prepozna kao nešto strano. Svi ti materijali su nerazgradivi. Stanice pored odstranivanja umiru. To dovodi do odstranjivanja od kosti i do konačnog propada proteze.

Kod smanjivanja trenja je važna sposobnost podmazivanja materijala. Materijali koji se lakše podmazuju, lakše zadržavaju mazivo na svojoj površini što doprinosi dugotrajnijoj i boljem podmazivanju.

## ULAGANJA I RAZVOJ BIOMATERIJALA (za 1990. godinu) [2]

<b>Ukupno ulaganje u zdravstvo u SAD – u:</b>	<b>\$ 666.200.000.000</b>
<b>Ukupna ulaganja u istraživanje i razvoj u SAD – u:</b>	<b>\$ 22.600.000.000</b>
<b>Broj zaposlenih u industriji za medicinska pomagala:</b>	<b>194.250</b>
<b>Registrirani broj proizvedenih medicinskih naprava u SAD – u:</b>	<b>19.300</b>

<b>Sveukupna prodaja medicinskih naprava</b>	
<b>Kirurški aparati:</b>	<b>\$ 8.414.000.000</b>
<b>Kirurški instrumenti:</b>	<b>\$ 6.444.000.000</b>
<b>Elektromedicinske naprave:</b>	<b>\$ 5.564.000.000</b>
<b>Prodaja biomaterijala u SAD- u:</b>	<b>\$ 402.000.000</b>

<b>Prodaja pojedinih medicinskih naprava</b>	
<b>Katetri:</b>	<b>\$ 1.400.000.000</b>
<b>Ortopedija:</b>	<b>\$ 2.200.000.000</b>
<b>Proizvodi protiv površinskih ozljeda:</b>	<b>\$ 4.000.000.000</b>
<b>Insulin, pomagala za dijabetičare:</b>	<b>\$ 2.300.000.000</b>

<b>Broj naprava</b>	
<b>Fiksne očne leće:</b>	<b>1.400.000</b>
<b>Kontaktne leće:</b>	
<b>Mjesečne meke leće:</b>	<b>4.000.000</b>
<b>Dnevne meke leće:</b>	<b>9.000.000</b>
<b>Vaskularni izdanci:</b>	<b>250.000</b>
<b>Zaklopke za srce:</b>	<b>45.000</b>
<b>Pacemaker:</b>	<b>460.000</b>
<b>Vrećice za krv:</b>	<b>30.000.000</b>
<b>Kateteri:</b>	<b>200.000.000</b>
<b>Ortopedija</b>	
<b>Koljeno:</b>	<b>816.000</b>
<b>Kuk:</b>	<b>521.000</b>

### 3. METALNI BIOMATERIJALI

Metal se upotrebljava kao biomaterijal zbog svoje dobre električne i toplinske vodljivosti. Neki metali se najčešće koriste kao zamjena za kuk i spojeve u koljenu te kao pločice koje međusobno spajaju frakturirane kosti. Upotrebljavaju se i kao implatati u oralnoj kirurgiji zbog izvrsnih mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti.

Prvi metalni biomaterijal je bio čelik legiran vanadijem, koji se koristio kod frakture kosti. Ostali metali, kao što su željezo (Fe), krom (Cr), kobalt (Co), nikal (Ni), titan (Ti), tantal (Ta), niobij (Nb) i molibden (Mo) se koriste za implatate ovisno o tome koji element tijelo prihvati. Važna je biokompatibilnost materijala jer implantati mogu korodirati u živom tkivu koje ga okružuje.

#### Nehrđajući čelik

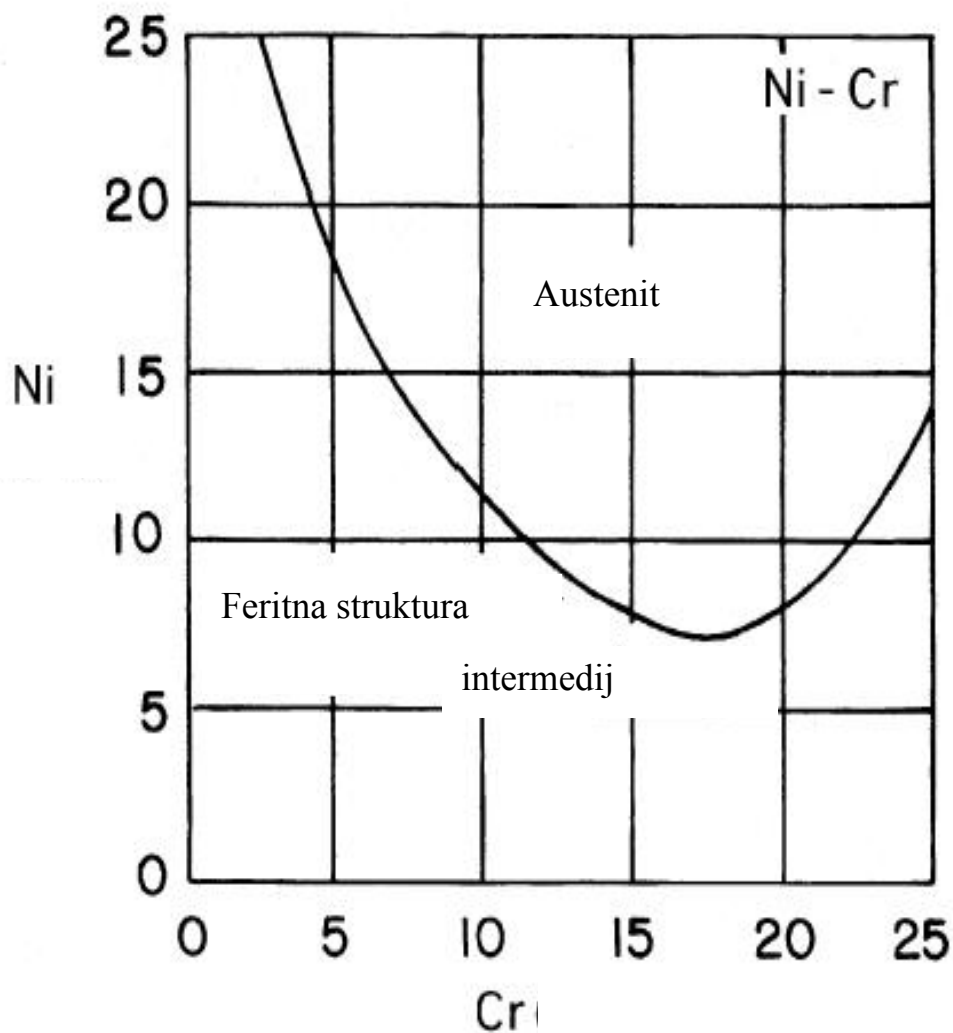
Prvi nehrđajući čelik napravljen za implantate je bio tip 302, koji je snažniji i otporniji na koroziju. Kasnije su mu dodavali male količine molibdena koji je još povećao otpornost na koroziju u klorovoj otopini. Taj oblik čelika je poznat pod nazivom 316L. Kasnije se čeliku počeo dodavati ugljik. Krom je reaktivan element ali može biti pasiviran u 30 % dušičnoj kiselini da da dobra korozijska svojstva.

Austenitni nehrđajući čelici imaju najširu primjenu u proizvodnji implantata. Ova grupa nehrđajućih čelika nema magnetna svojstva i ima veću otpornost na trošenje. Prisustvo molibdena poboljšava otpornost od pitting korozije u slanoj vodenoj otopini.

Tablica 1: Sastav nehrđajućeg čelika (tip 302) [4]

Element	Udio (%)
Ugljik (C)	0,03
Mangan (Ma)	2,00
Fosfor (P)	0,03
Sumpor (S)	0,03
Krom (Cr)	17,00 – 20,00
Silikon (Si)	0,75
Nikal (Ni)	12,00 – 14,00
Molibden (Mb)	2,00 – 4,00

Nikal (Ni) kod sobne temperature stabilizira austenitnu fazu (FCC kristalnu rešetku) te tako poboljšava korozijsku postojanost. Na fazu austenitne formacije mogu utjecati i nikal (Ni) i krom (Cr). Minimalna količina nikla (Ni) da se očuva austenitna faza je 10 %.

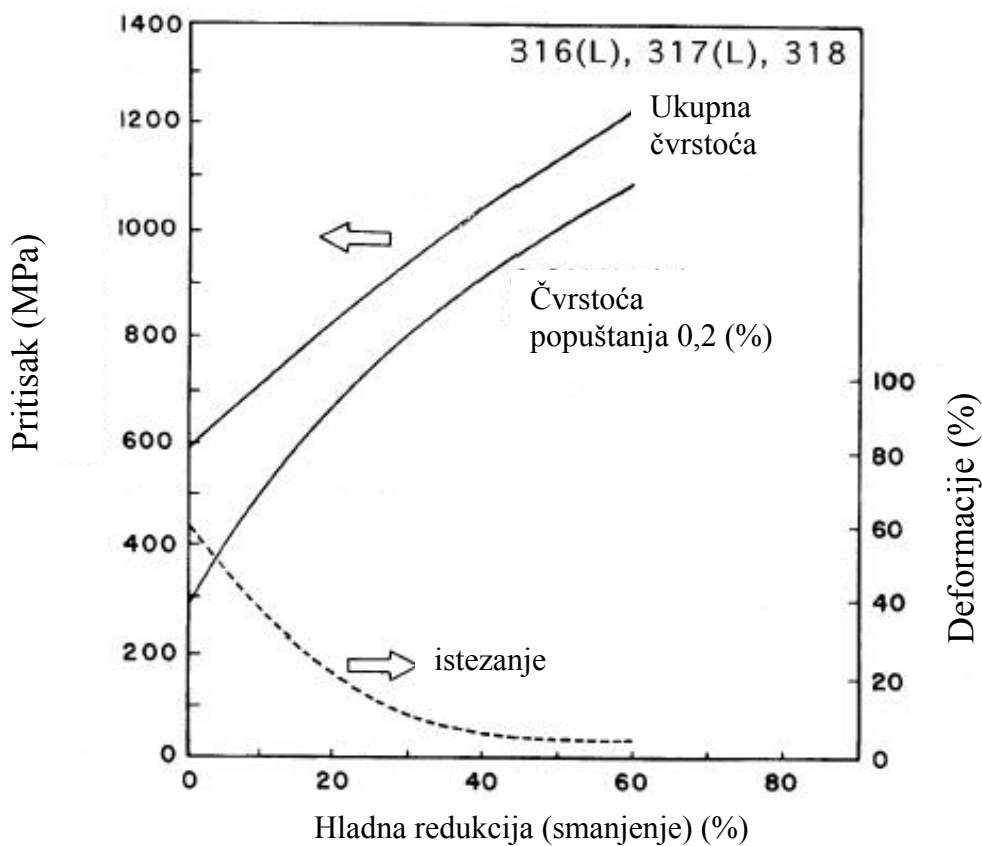


Slika 6: Efekt nikla (Ni) i kroma (Cr) na austenitnu fazu nehrđajućeg čelika koji sadrži 0,1 % ugljika (C) [1]

Tablica 2: Mehanička svojstva nehrđajućeg čelika za implatate [1]

	Vlačna čvrstoća (MPa)	Čvrstoća kod popuštanja (MPa)	Istezljivost (%)	Tvrdoća (Rockwell)
Kaljeno	485	172	40	95
Hladna obrada	860	690	12	-

Tablica prikazuje mehanička svojstva nehrđajućeg čelika 316L. Svojstva ovise o tome je li čelik toplinski ili hladno obrađen.



Slika 7: Efekt hladne obrade na popuštanje i vlačnu čvrstoću [1]



Moramo biti pažljivi kod izbora materijala jer se može dogoditi da dođe do korozije unutar tkiva u oksidirajućim okolnostima. Ovakvi čelični implantati se mogu koristiti samo privremeno.

### Kobalt – Krom legure (CoCr – legure)

Postoje dva osnovna tipa legura:

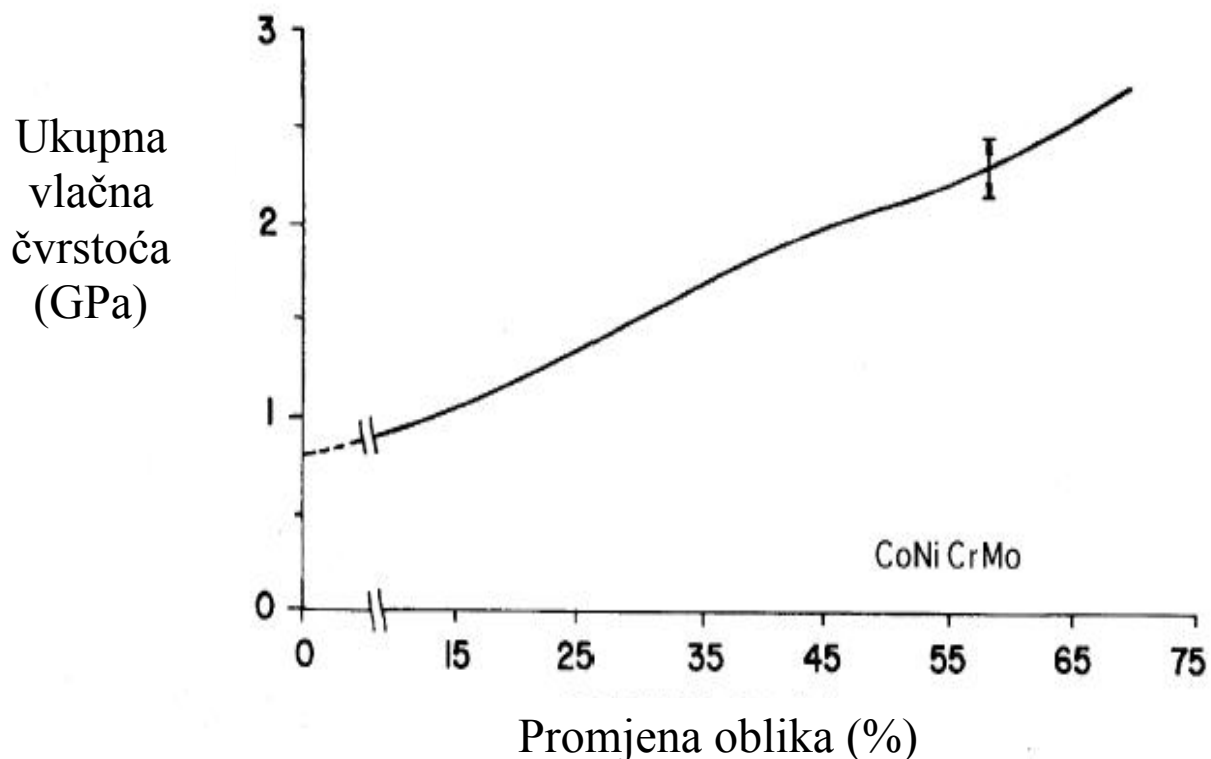
1. CoCrMo legura – lijevana
2. CoNiCrMo legura – kovana

CoCrMo legura se najčešće upotrebljava u stomatologiji i za neke umjetne zglobove. Kovana CoNiCrMo legura je relativno nova i koristi se na takvim dijelovima tijela, gdje se pojavljuju veće sile, kao što su koljeno i kuk. Kao i ostale legure imaju veliku otpornost na koroziju.

Tablica 3: Mehanička svojstva CoCr – legura [1]

	<b>CoCrMo lijevano</b>	<b>CoCrWNi kovano</b>	<b>CoNiCrMo hladna obrada starenje</b>
Vlačna čvrstoća (MPa)	655	860	1793 min
Čvrstoća popuštanja (MPa)	450	310	1585
Istezanje (%)	8	10	8,0
Čvrstoća umora (MPa)	310	-	-

Istraživanja su pokazala da je sam Co štetan, a Cr ne toliko. Modul elastičnosti CoCr – legure se ne mijenja sa promjenom vlačne čvrstoće.



Slika 8: Dijagram ovisnosti vlačne čvrstoće od naprezanja CoNiCrMo – legure [1]

### Titanove legure (Ti – legure)

Titan se počeo primjenjivati prvom polovicom 20. stoljeća. Otkriveno je da je titan biokompatibilan i netoksičan. S obzirom da ima malu gustoću i dobra mehanička svojstva, odmah je išao u primjenu.

Tablica 4: kemijski sastav titanove legure [1]

Element	Udio (%)
Dušik (N)	0,03
Ugljik (C)	0,1
Vodik (H <sub>2</sub> )	0,015
Željezo (Fe)	0,2
Kisik (O <sub>2</sub> )	0,18

Tablica 5: Mehanička svojstva titana i njegovih legura [1]

	<b>Ti</b>	<b>Ti6Al4V</b>	<b>Ti13Nb13Zr</b>
Vlačna čvrstoća (MPa)	240	860	2030
Čvrstoća popuštanja (MPa)	170	795	900
Istezanje (%)	24	10	15

Legura Ti6Al4V se najviše koristi u proizvodnji implantata. Glavni legirajući elementi su aluminij (Al) (5,5 – 6,5 %) i vanadij (V) (3,5 – 4,5 %). Legura ima približno jednaku čvrstoću zamora kao legura CoCr.

## Proizvodnja implantata iz metalnih materijala

### Nehrđajući čelik:

Ne može biti hladno obradiv bez prethodne toplinske obrade. Toplinska obrada ne bi smjela biti indukcija jer to uzrokuje koroziju. Iz istog razloga implantati se ne zavaruju.

Nepoželjan efekt toplinske obrade je formacija površinskih oksida, koji se uklone u kemijskim otopinama ili pak mehanički.

Površine se očiste poliranjem, te tako ostaje čvrsta i nitrirana. Komponenta se na kraju opere i sterilizira te upakira.

### CoCr – legure:

CoCr – legure su osjetlive za hladanu obradu tako da obična proizvodna procedura sa nekim drugim metalima ne može biti izvediva. Legura se dobiva ljevanjem.

### Ti – legure:

Titan je vrlo reaktivan kod visokih temperatura i brzo gorljiv u prisustvu kisika. Potrebna je inertna atmosfera za visokotemperaturno ili pak za vakuumsko taljenje.

## 4. POLIMERNI MATERIJALI:

Prirodni polimerni materijali mogu biti nemodificirani i modificirani. Najvažniji nemodificirani prirodni polimerni materijal je celuloza, a vrlo su važni i svila, vuna, pamuk, kazein itd. U modificirane prirodne polimerne materijale ubrajaju se celulozni i kazeinski derivati, te gume na osnovi prirodnog kaučuka.

Na temelju polireakcije kojom su izgrađeni, polimerni materijali mogu biti polikondenzati, lančani polimerizati i poliadukti.

Po kriteriju ponašanja pri povišenim temperaturama modificirani prirodni polimerni materijali mogu biti duromeri (kazeini), elastomeri (na osnovi prirodnog ili kloriranog kaučuka) i plastomeri (derivati celuloze).

Reakcijom polikondenzacije dobivaju se duromeri i plastomeri, lančanom polimerizacijom elastomeri i plastomeri, a stupnjevitom poliadicijom duromeri, elastomeri i plastomeri.

### Plastomeri

Po potrošnji plastomeri su najproširenija skupina polimernih materijala. Po stupnju uređenosti strukture mogu biti amorfni, kristalasti i kristalni. Najviše se proizvode kristalasti plastomeri, polietileni (PE) i polipropilen (PP), te amorfni polivinilklorid (PVC) i polistiren (PS).

U skupinu tzv. prijelaznih plastomera (po količinama) ubrajaju se plastomeri na osnovi celuloze, akrilata, stiren-akril-nitril kopolimer (SAN) i akrilonitril/butadien/stiren terpolimer (ABS).

U sve važnije konstrukcijske plastomere pripadaju, među ostalim, kristalasti: polioksi-metilen (POM), poliamidi (PA) (popularni najloni), a od amorfnih polikarbonat (PC).

Kristalni su plastomeri s krutim lancem npr. aromatski poliamid (KEVLAR), a sa savitljivim npr. visokomodulni polietilen.

## Duromeri

Najprošireniji su duromerni materijali načinjeni na temelju fenol-formaldehidnih (PF), urea-formaldehidnih (UP) i melamin-formaldehidnih (MF) smola, kojima se dodaju potrebni sastojci. Kao osnovni sastojci za proizvodnju ojačanih duromernih tvorevina upotrebljavaju se nezasićeni poliesteri (UP) i epoksidi (EP). Važna je i skupina tvorevina na osnovi silikonskog kaučuka.

## Elastomeri

U tu skupinu polimernih materijala ubrajaju se umreživi elastomeri i elastoplastomeri.

### Umreživi elastomeri

Osnovni sastojak elastomernih materijala, gume, koji nastaju kemijskim, umrežavanjem jesu prirodni (NR) ili sintetski kaučuci. Od sintetskih kaučuka najvažniji su stiren-butadien (SBR), butadienski kaučuk (BR), etilen/propilen/dien terpolimer (EPDM), etilen/propilen kopolimer (EPM) i izobuten-izopren (ITR) ("butil").

Po svojim svojstvima važni su fluorirani kaučuci, ali se malo upotrebljavaju.

### Elastoplastomeri

Osnovno je obilježje te skupine polimernih materijala da su pri sobnim temperaturama ponašaju kao elastomeri, a pri povišenim temperaturama postaju kapljasti kao plastomeri. To znači da su im uporabna svojstva slična svojstvima elastomera, a prerađuju se postupcima tipičnim za plastomere. Najvažnije su skupine TPE-a stirenrenski (SBS), uretanski (TPUR), olefinski (TPO) i kopoliester-esterski (CPE).

## TEORIJSKE OSNOVE PROIZVODNJE POLIMERNIH TVOREVINA

U svakodnevnom životu susreću se prirodni materijali i materiali načinjeni nizom kemijskih reakcija od prirodnih, neprerađenih tvari, sirovina.

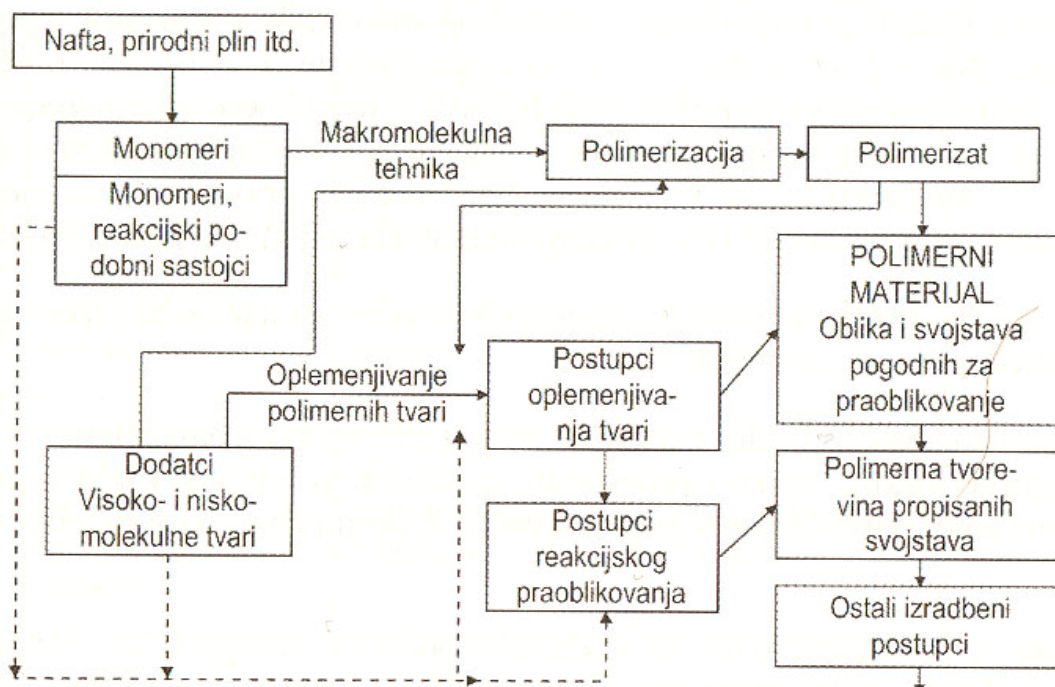
Iz drva, kamena, mramora, zlata i slonovače se mogu izravno mehaničkom obradom izrađivati tvari geometrijskog oblika i propisanih uporabnih svojstava.

Polimerni materijali se pak dobivaju preradom sirovina, uz molekulne promjene i uvođenjem raznih dodataka. Prerada prirodnih tvari poput nafte u polimerne materijale, vrlo je komplicirana i kompleksna.

Pri proizvodnji polimernih materijala moguće je razlikovati sljedeće korake, a time i skupine proizvođača.

- proizvodnja monomera od nafte, plina, ugljena i kamene soli ili pridobivanje polimernih tvari iz prirodnih izvora (prirodni kaučuk)
- proizvodnja reakcijskih podobnih sastojaka
- proizvodnja niskomolekularnih i visokomolekularnih sastojaka
- proizvodnja polimerizata od monomera uz uvođenje dodataka
- proizvodnja polimernih materijala od polimerizata i dodataka
- proizvodnja polimernih materijala uz istodobno stvaranje tvorevina od monomera ili reakcijski podobnih sastojaka

## OPLEMENJIVANJE POLIMERNIH TVARI

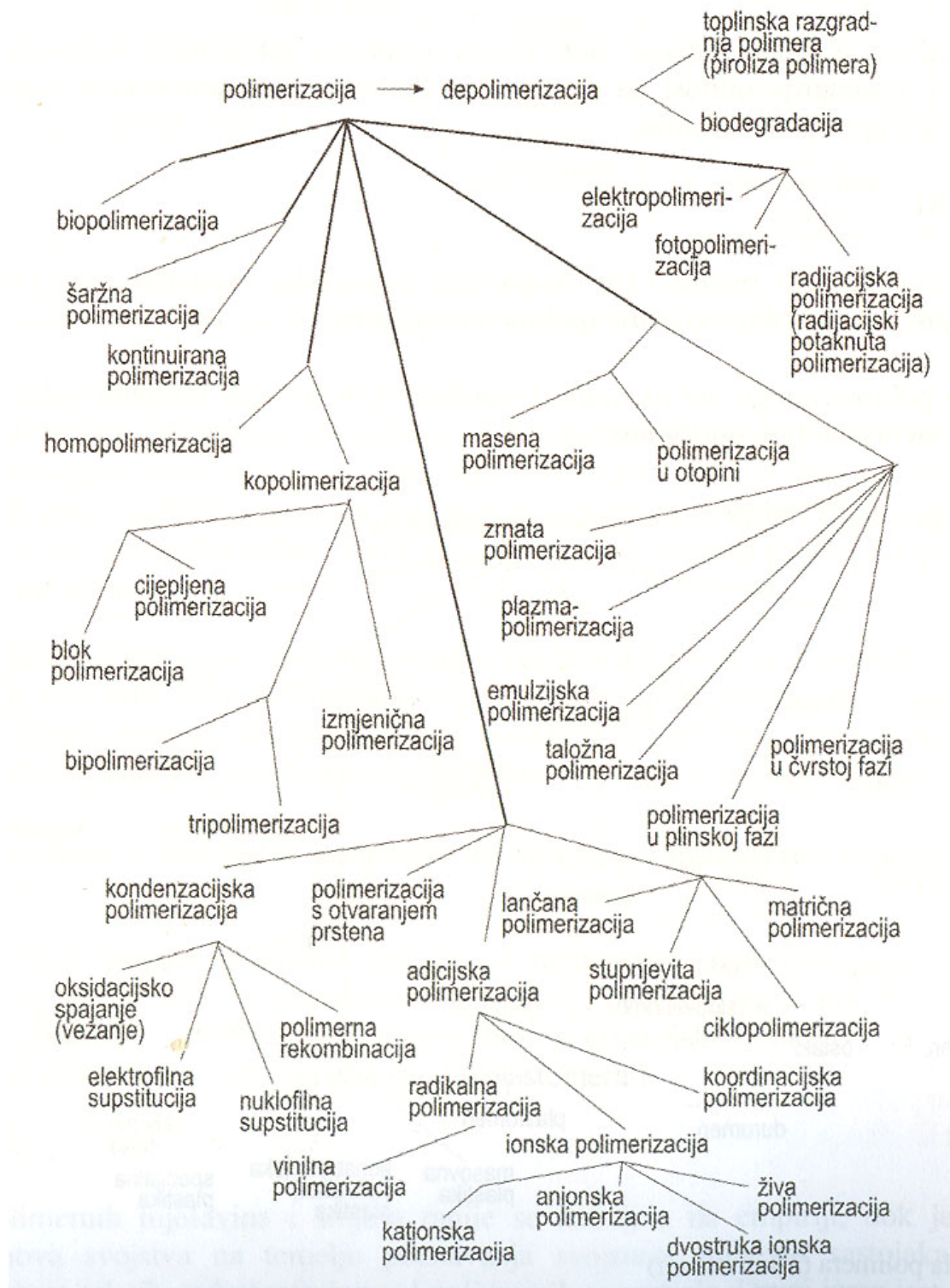


Slika 9: Polimerika – pd sirovina do polimernih materijala i polimernih tvorevina propisanih svojstava [3]

Nerijetko su polimerizati tehnički neupotrebljivi za daljnju preradbu u gotove proizvode pa ih valja oplemeniti miješanjem polimerizata i potrebnih dodataka. To su niskomolekularni i visokomolekularni spojevi. Uvođenjem dodataka stvaraju se višekomponentne mješavine ili smjese određenih svojstava. To se odnosi na elastomerne materijale, modificirani polistiren, akrilonitril, itd.

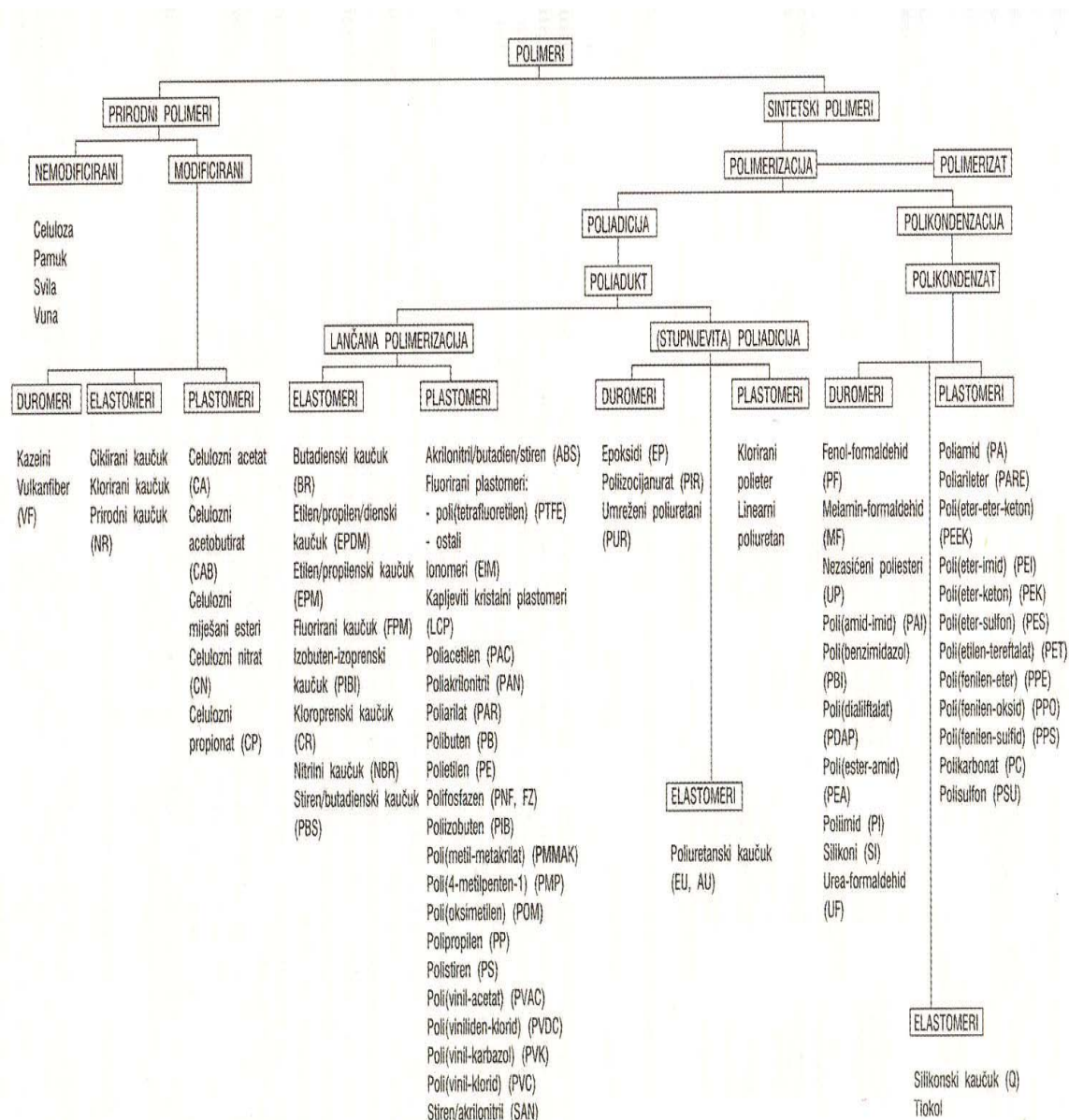
Polimerne stvari:

Sintetske polimerne stvari, polimerizati, proizvode se od monomera načinjenih od sirovina, uglavnom nafte, prirodnog plina ili ugljena, polimerizacijom. Polimerizacija je proces stvaranja strukture polimera lančanjem uz umrežavanje ili bez njega. Suprotni proces je depolimerizacija. Prirodni polimerni nastaju biopolimerizacijom. Prema načinu pravljenja, sintetski polimerizati nastaju lančanom ili stupnjevitom polimerizacijom. Stupnjevita polimerizacija može biti kondenzacijska ili adicijska.



Slika 10: Vrste polimerizacija – makromolekulna tehnika [3]

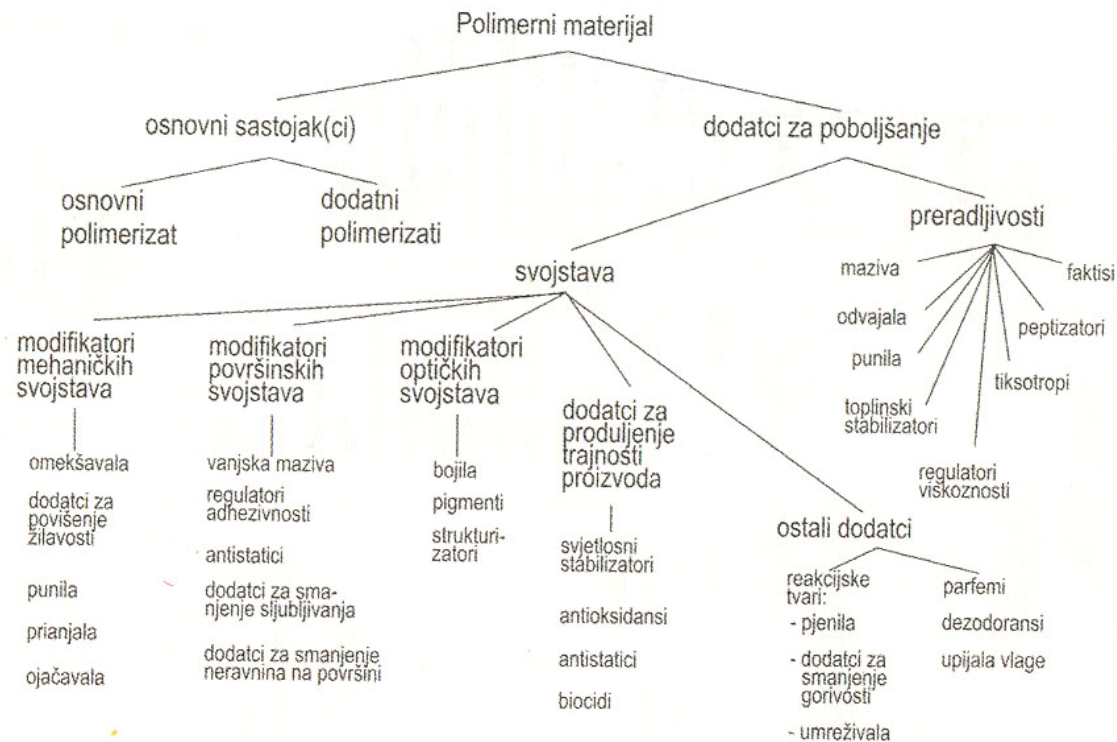




Slika 11: Vrste polimerizacije i polimera [3]

Dodaci:

Dodataka je razmjerno mnogo i mogu se svrstati u dvije osnovne skupine: dodatke za poboljšavanje svojstava i dodatke za poboljšavnje prerađljivosti.



Slika 12: sastojci polimernog materijala [3]

- modifikatori mehaničkih svojstava: omekšavala, dodatci za povećanje žilavosti, punila, prijanjala, ojačavala ( vlakna, vikseri, organska i anorganska ojačavala, celuloza, čađa)
- modifikatori površinskih svojstava: vanjska maziva, regulatori adhezivnosti, antistatici, dodaci za smanjenje blokiranja, dodaci za smanjenje neravnina na površini
- modifikatori optičkih svojstava: bojila, pigmenti, strukturizatori
- dodatci za produljenje trajnosti proizvoda: svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, antistatici, biocidi (tvari za uništavanje mikroorganizama)
- reakcijske tvari: pjenila, dodaci za smanjenje gorivosti, umreživala (peroksidi uz pomoć inicijatora i inhibitora, spojevi polikondenzacijsko i adicijskog tipa)
- ostali dodaci polimerizatu: parfemi, dezodoransi, upijala vlage
- dodaci za poboljšanje preradljivosti: maziva, punila, toplinski stabilizatori, regulatori viskoznosti, tiksotropni dodatci, peptizatori, faktisi

Proizvodnja polimernih tvorevina temelji se na zakonitostima elastične, plastične i viskozne deformacije, te promjenama uslijed izmjene topline i kemijskih reakcija.

Zbog deformacija, promjene strukture i kemijskih reakcija, svojstva gotovog proizvoda mogu se bitno razlikovati od svojstava polaznih polimernih i ostalih tvari.

U pravilu, tečenje polimera pokorava se specifičnim zakonitostima. Te specifičnosti potječu od segmentnog oblika kretanja makromolekule. Cijela makromolekula premješta se u prostoru tako što se gibaju njeni segmenti, svaki za sebe. Gibanje segmenata uvjetovano je rotiranjem oko kemijskih veza atoma u lancu makromolekule. Budući da ovakvih lančastih tvorevina nema kod drugih materijala, tečenje polimera je specifičan. To zahtijeva posebno poznavanje, posebno mehaničkih, toplinskih i reoloških svojstava polimernih tvari i materijala u kapljevitom i čvrstom stanju (proizvodna svojstva) u širokom rasponu temperatura i brzina deformacija.

Tablica 6: Svojstva polimernih materiala [4]

Funkcijska svojstva	Naziv svojstva (primjeri)
MEHANIČKA	čvrstoća, istezljivost, modul elastičnosti, tvrdoća, žilavost
TRIBOLOŠKA	faktor trenja, otpornost na trošenje
TOPLINSKA	toplinska provodljivost, toplinska rastezljivost, temperatura, omekšavanje (plastomeri; metoda po Vicatu), postojanost oblika pri povišanoj temperaturi (duromeri; metoda po Martensu)
ELEKTRIČNA	električna vodljivost, električni otpor, čvrstoća proboja, dielektrična svojstva
POSTOJANOST	kemijska postojanost
OSTALA SVOJSTVA	gustoća, propusnost svjetla, indeks loma, udio dodataka (npr. anorganski sastojci)

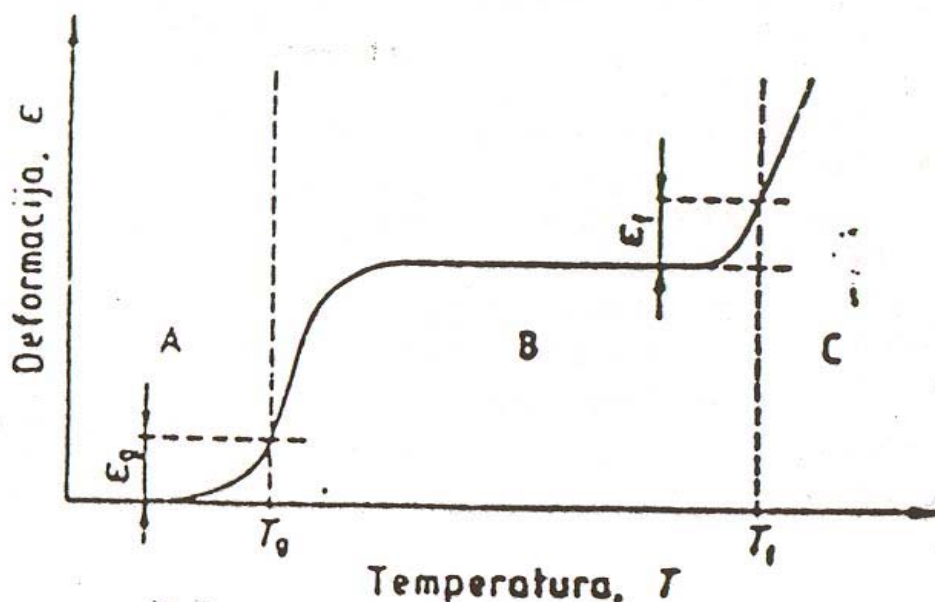
## FIZIČKO STANJE POLIMERA

Deformacija polimernog tijela ne ovisi samo o naprezanju, već i o temperaturi, vremenu u kojem se deformacija opaža i brzini kojom se vanjska sila mijenja ili primjenjuje. Ovisnost deformacije uzrokovane silom o temperaturi najbolje je izražena termomehaničkom krivuljom.

Termomehaničku krivulju linearnog amorfnog polimera prikazuje slika. U ovisnosti o temperaturi moguće je razlikovati tri izrazito različita fizička (deformacijska, relaksacijska) stanja: staklasto stanje, gumasto stanje i kapljasto stanje. Veličina i tip deformacije ovise o fizičkom stanju polimera. Prijelazi iz jednog u drugo stanje nisu tako oštri kao npr. pri taljenju metalnih materijala. Postoje prijelazna temperaturna područja, koja se predočuju dogovorno određenim temperaturama. Prijelaz iz staklastog (čvrstog) u gumasto stanje prikazuje se temperaturom  $T_g$  (staklište). Kod amorfnih plastomera prijelaz iz gumastog u kapljasto stanje predöčen je temperaturom  $T_f$  (tecište), dok prijelaz u kapljasto stanje kod kristalastih plastomera predöčuje temperatura  $T_m$  (talište). Umreženi polimeri ne mogu poteći (nema  $T_f$ ), već dolazi do njihove razgradnje (degradacije) pri temperaturi  $T_d$ , (razgradište, temperatura razgradnje).

Fizička stanja odrazuju pokretljivost (gbljivost) makromolekule u toplinskom gibanju.

Staklasto stanje karakterizira stanje amorfnih polimera u području ispod staklišta. U staklastom su stanju spriječeni procesi promjene mjesta cijele makromolekule (makrobraunovo gibanje) i toplinsko gibanje segmenata lanaca i bočnih lanaca jedne makromolekule (mikrobraunovo gibanje). Makromolekule su u tom stanju sklupčane. U gumastom stanju omogućeno je toplinsko gibanje segmenata lanaca i bočnih lanaca jedne makromolekule, dakle mikrobraunovo gibanje. To omogućuje istezanje dugačkih rahlo isprepletenih makromolekula u smjeru djelovanja vanjske sile (visoka elastičnost), koje se, međutim, istodobno nastoje vratiti u sklupčano (amorfnö) stanje. Gumasto stanje određeno je područjem temperature između  $T_g$  i  $T_f$ . Kapljasto stanje obilježeno je time da su atomi ili molekule tvari međusobno slobodno pokretljivi, ali su djelovanjem intermolekulnih sila toliko povezani da do gibanja dolazi promjenom mjesta cijele makromolekule i toplinskog gibanja segmenata lanaca i bočnih lanaca makromolekule. Promjena mjesta omogućena je oslobađanjem sekundarnih veza, posebno vodikovih mostova.



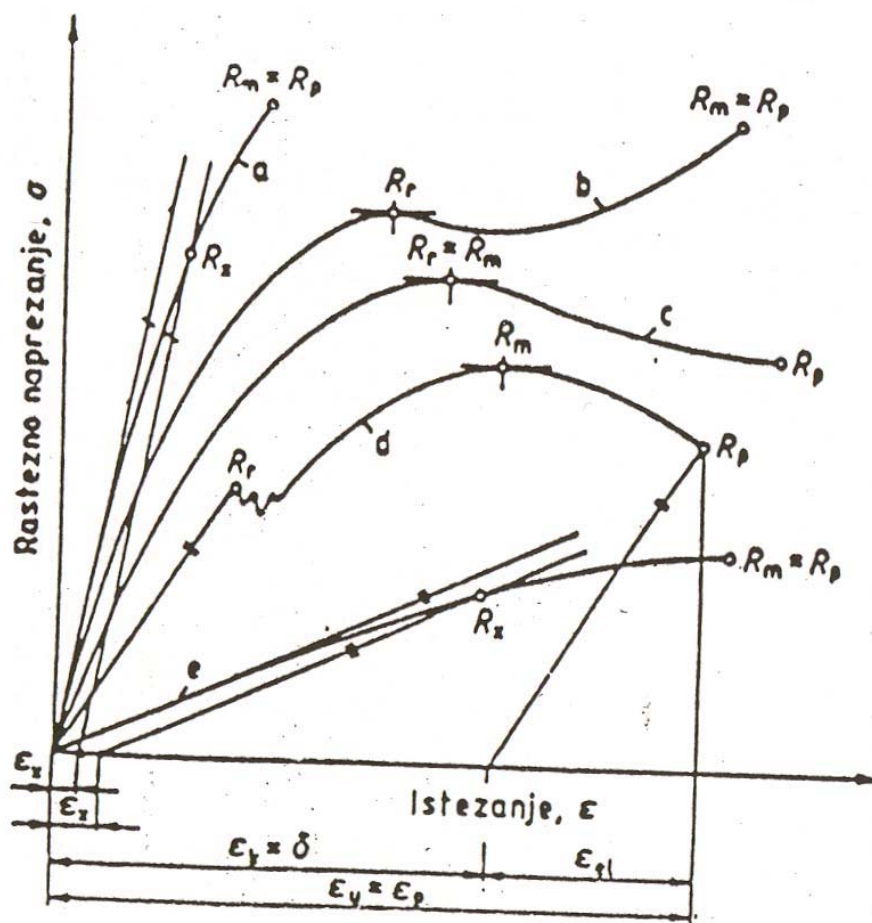
Slika 13: Tipična termomehanička krivulja linearnog amorfno polimera (poliizobutilen): A – staklasto stanje, B – gumasto stanje, C – kapljasto stanje,  $T_g$  – staklište,  $T_f$  – tecište (temperatura prijelaza u kapljasto stanje),  $\epsilon_g$  i  $\epsilon_f$  – dogovoreni iznosi entropijske i elastoviskozne deformacije [3]

Pri praoblikovanju injekcijskim prešanjem potrebna je temperatura koja omogućuje makrobraunovo gibanje makromolekule, dok je za izravno prešanje dovoljno mikrobraunovo gibanje.

Jedna od osobitosti polimera jest činjenica da ne mogu isparavati i da ne postoji plinovito stanje polimera.

## MEHANIČKA SVOJSTVA POLIMERA

Brojnim statičkim i dinamičkim ispitivanjima određuju se mehanička svojstva. Da se pri ispitivanjima ukloni utjecaj geometrije ispitivanog tijela, ispituju se epruvete propisanog oblika. Najčešće ispitivanje je rastezanje. Epruveta se upne u kidalici i mjeri se sila i produljenje, pa se preračunavanjem sile na jedinicu površine presjeka određuju naprezanja: granica razvlačenja ( $R_r$ ), rastezna (vlačna) čvrstoća ( $R_m$ ) i prekidna čvrstoća ( $R_p$ ) dok se u odnosu prema početnoj duljini određuje prekidno (ukupno) istezanje ( $E_p$ ). (Kod metala se umjesto prekidnog određuje konačno istezanje, istegnuće). Slika prikazuje nekoliko tipičnih oblika krivulja rastezno naprezanje-istezanje za različite materijale.



Slika 14: Nominalni dijagram rastezno naprezanje - istezanje za neke materijale.  $R_r$  – granica razvlačenja,  $R_x$  – konvencionalna granica razvlačenja,  $R_m$  – rastezna (vlačna) čvrstoća,  $R_p$  – prekidna čvrstoća,  $\epsilon_x$  – dogovorena vrijednost trajnog istezanja,  $\epsilon_x = \sigma$  – konačno istezanje, istegnuće,  $\epsilon_{el}$  – elastična deformacija,  $\epsilon_u = \epsilon_p$  – prekidno (ukupno) istezanje, a: sivi lijev ili PS, PMMA, UP, b: PE-LD, c: PA ili PE, d: niskouglični čelik, e: Al, Cu, PA [3]

Granica razvlačenja jest naprezanje što ga uzrokuje sila razvlačenja na početnu površinu presjeka epruvete  $\left(R = \frac{F}{A}\right)$ .

Pri djelovanju sile na granici razvlačenja  $F_r$  već i pri malom povećanju istezanja dolazi do opadanja sile, a produljenje se neproporcionalno povećava. Ako je  $R_r$  istaknuta, tangenta na krivulje usporedna je s apscisom.

Konvencionalna granica razvlačenja jest naprezanje koje izaziva unaprijed dogovorenu vrijednost trajnog istezanja od  $x$  %. Određuje se kod materijala koji ne pokazuju granicu razvlačenja. Dogovorena vrijednost trajnog istezanja kod polimera obično je 0,1 ili 1 % (metala 0,2 %). Rastezna (vlačna) čvrstoća jest naprezanje što ga izaziva maksimalna sila na početnu površinu presjeka  $\left(R_m = \frac{F_m}{A_0}\right)$ . Prekidna čvrstoća jest naprezanje što ga

izaziva prekidna sila na početnu površinu presjeka  $\left(R_p = \frac{F_p}{A_0}\right)$ . Konačno istezanje, istegnuće jest omjer između konačnog produljenja i početne mjerne duljine epruvete. Prekidno istezanje jest omjer prekidnog (ukupnog) produljenja i početne mjerne duljine epruvete.

Važno su svojstvo i moduli elastičnosti. Najčešće je to modul rastezljivosti (rastezni modul elastičnosti) ( $E_r$ ) i modul smicanja (modul elastičnosti pri djelovanju smičnog naprezanja) ( $G$ ). Valja razlikovati modul pritiskosti  $E_p$  (pritisni modul elastičnosti djelovanje jednoosnog pritiskog opterećenja) i modul stlačivosti (djelovanje troosnog tlačnog naprezanja). Modul elastičnosti jest faktor proporcionalnosti i označuje omjer između naprezanja i deformacije  $\left(E = \frac{\sigma}{\varepsilon}\right)$ .

Mehanička svojstva ovise o temperaturi i vrsti polimernog materijala. Povišenjem temperature snizuju se rastezna čvrstoća i modul rastezljivosti, dok prekidno istezanje nakon postignutog maksimuma naglo opada. Amorfni polimerni materijali prelaze s povišenjem temperature iz staklastog u gumasto i zatim u kapljasto stanje, dok kristalasti plastomeri iz staklastog prelaze u plastično, a zatim u kapljasto stanje.

## REOLOŠKA SVOJSTVA POLIMERA – TEČENJE

Reologija je znanost o tečenju i deformaciji. Reološka svojstva polimera posebno su važna pri oplemenjivanju polimernih tvari i preoblikovanju. Deformiranje polimernih tijela rezultat je djelovanja smičnih i rasteznih naprezanja.

### Deformacija polimernog čvrstog tijela

Djelovanjem normalnih i tangencijalnih naprezanja čvrsta polimerna tijela pri manjim naprezanjima ponašaju se kao potpuno elastična, a kad je



naprezanje dovoljno visoko, pojavljuju se trajne, plastične (ireverzibilne) deformacije. To naprezanje naziva se granicom tečenja. Trenutačna deformacija ( $\epsilon$ ), koja nastaje djelovanjem sila kad je već dostignuta granica tečenja, sastoji se od elastične i plastične deformacije ( $\epsilon$ ). Elastična deformacija kod polimera sastoji se od energijske elastične ( $\epsilon_{EN}$ ) i entropijske elastične deformacije ( $\epsilon_{ET}$ ):

$$\epsilon = \epsilon_{EN} + \epsilon_{ET} + \epsilon_P$$

Među elastičnim deformacijama preteže udio energijske deformacije. Elastična deformacija plastomera i duromera pri trenutačnom istezanju manjem od 0,1...1 % ima značajke energijske deformacije i temelji se na elastičnosti veza među atomima. Povećanjem naprezanja pojavljuju se reverzibilne promjene razmaka među atomima i opružne sile, pa se deformacijski rad pretvara u potencijalnu energiju. Prestankom opterećenja, zbog djelovanja opružnih sila, energijska elastična deformacija trenutačno nestaje. Udio energijske elastičnosti smanjuje se sa povišenjem temperature. (Kod metalnih materijala elastična deformacija sastoji se u pravilu samo od energijske elastične deformacije).

Nepovratna promjena oblika objekta djelovanjem opterećenja naziva se plastična deformacija. Plastičnost je svojstvo materijala da se djelovanjem opterećenja trajno deformira. Plastična deformacija povezana je s prekoračenjem kritičnog naprezanja, granice tečenja. Po svojim obilježjima plastična deformacija polimera sličnija je entropijskoj elastičnoj deformaciji nego plastičnoj deformaciji metala. Zagrijavanjem amorfnih plastomera iznad staklišta ili kristalastih iznad tališta, plastičnu deformaciju moguće je razgraditi, dolazi do oporavka, relaksacije materijala.

### Deformacija polimerne kapljevine

Polimeri zagrijani iznad staklišta ili tališta postaju visoko viskozne kapljevine, polimerne taline. Polimerne taline moguće je značajno deformirati. Ukupna deformacija polimernih talina sastoji se od entropijske elastične i viskozne deformacije ( $\epsilon_V$ ), a naziva viskoelastičnom deformacijom:

$$\epsilon = \epsilon_{ET} + \epsilon_V$$

Viskoelastična deformacija ovisi o trajanju; djelovanja sile, pa se s trajanjem naprezanja mijenja vrijednost modula elastičnosti. Za razliku od entropijske



elastičnosti, koja je povratljiva, viskozna je deformacija nepovratljiva. S porastom temperature povećava se udio viskozne deformacije u ukupnoj deformaciji.

Entropijska elastičnost posebno je svojstvo polimernih materijala. To je svojstvo najprije zapaženo pri rastezanju gumenih traka (odatle i naziv gumasta elastičnost). Zbog entropijske elastičnosti pojavljuju se velike deformacije (i nekoliko stotina postotaka) i promjena strukture s promjenom entropije. To se svojstvo temelji na elastičnim svojstvima molekula. Pojava entropijske elastične deformacije povezana je sa odmotavanjem, izravnavanjem i istežanjem polimernih lanaca pri djelovanju rasteznog naprežanja i težnjom da se nakon rasterećenja lanci sklupčaju. Da elastična entropijska deformacija nestane, potrebno je stanovito vrijeme, dok elastična energijska deformacija trenutno iščezava.

Viskozna deformacija (viskozno tečenje) nepovratna je, a temperaturno i vremenski je ovisna.

Tablica 7: Prednosti i nedostaci polimernih materijala [4]

PREDNOST	NEDOSTATAK
mala gustoća	ovisnost svojstava o raznim utjecajnim faktorima
dobra otpornost na trošenje	veća toplinska rastezljivost
mali faktor trenja	nizak modul elastičnosti
dobro prigušivanje vibracija	mala površinska tvrdoća
dobra toplinska i elektroizolacijska svojstva	podložnost starenju
preradljivost deformiranjem pri relativno malom povišenim temperaturama	mala toplinska provodnost
dobra kemijska postojanost	utjecaj prerade na svojstva
ekonomična serijska izrada dijelova	neekonomična proizvodnja malih količina proizvoda

## POSTUPCI OPLEMENJIVANJA POLIMERNIH TVAHI

Proizvodi polimerizacije, polimerizati, rijetko su kada izravno uporabljivi za izradbu polimernih gotovih proizvoda. Stoga se oni najčešće podvrgavaju postupcima oplemenjivanja, tj. modificiranju i miješanju s različitim dodacima. Tako se dobiva tehnički uporabljivi polimerni materijal.

### DODACI POLIMERIZATU

Kao dodaci polimerizatima služe različite tvari. Razmjerno ih je mnogo i mogu se svrstati u nekoliko skupina:

- 1 - reakcijske tvari: pjenila, dodaci za smanjenje gorivosti, umrežavala (peroksidi uz pomoć inicijatora i inhibitora, spojevi polikondenzacijskog i adloijskog tipa);
- 2 - dodaci za poboljšanje preradljivosti maziva, odvajala, punila, toplinski stabilizatori, regulatori viskoznosti, tiksotropni dodaci, peptizatori, faktisi;
- 3 - modifikatori mehaničkih svojstava; omekšavala, dodaci za povišenje žilavosti, punila, prijanjala, ojačala (vlakna, viskeri, organska i anorganska ojačala, celuloza, čađa);
- 4 - modifikatori površinskih svojstava; vanjska maziva, regulatori adhezivnosti, antistatici, dodaci za smanjenje sljubljivanja (blokiranja), dodaci za smanjivanje neravnina na površini;
- 5 - modifikatori optičkih svojstava bojila, pigmenti, strukturizatori;
- 6 - dodaci za produljenje trajnosti (postojanosti) proizvoda; svjetlosni stabilizatori, antioksidansi, antistatici, biocidi (tvari za sprečavanje rasta mikroorganizma ili sličnih razgrađivača);
- 7 - ostali: parfemi, dezodoransi, upijala vlage.

Primješavanje dodataka polimerizatima provodi se nizom operacija i popratnih postupaka: miješanjem, valjanjem, gnjetenjem, sitnjenjem, granuliranjem, klasiranjem, sušenjem, što je popraćeno doziranjem, rukovanjem tvarima i materijalom i skladištenjem.

## POSTUPCI PRAOBLIKOVANJA

Za postupke praoblikovanja primjeren je izraz preradba (materijala ili tvari). Praoblikovanje je pravljenje čvrstog tijela od bezobličnih tvari, pri čemu se postiže povezanost među česticama i stvara se građa materijala. Praoblikovati se mogu tvari u plinovitom, kapljevitom, dispergiranom, ionizirajućem i čvrstom stanju. Praoblikovanjem nastaju poluproizvodi (kalandrirani trakovi ili ekstrudirane cijevi) ili izradci (otpresci ili odljevci).

Pri pravljenju polimernih tvorevina moguće je razlikovati tri skupine praoblikovanja. Reakcijsko praoblikovanje uz istodobnu kemijsku tvorbu materijala (lijevanje kapljeviti monomera koji u kalupu polimeriziraju), praoblikovanje uz fizikalnu tvorbu materijala iz otopina ili disperzija (vlakana iz otopina) te praoblikovanje taljevina (ekstrudiranje i injekcijsko prešanje polimera).

## POSTUPCI PROMJENE OBLIKA – PROMJENE SVOJSTAVA POLIMERNE TVOREVINE

U postupke promjene oblika ubrajaju se postupci preoblikovanja (plastomernih priprema toplim oblikovanjem ili hladnim kovanjem), odvajanjem (obrada odvajanjem čestica, sječenje) i povezivanja (spajanja i naslagivanja). U postupke povezivanja ubrajaju se zavarivanje, lijepljenje, spajanje razdvojn timer vezama ili natapanje električnog namotaja u laku (naslagivanje).

Pri preoblikovanju se zadržava cjelovitost priprema, a pri odvajanju dolazi do smanjenja njegovih početnih izmjera. Pri povezivanju dolazi do povećanja obujma polaznog tijela.

Obilježje prevlačenja jest nanošenje čvrsto prijanjanjućeg sloja od bezoblične tvari na izradak.

Promjena svojstava polimernih izratka može biti posljedica promjene položaja čestica (hladno očvršćivanje preoblikovanjem, za što je primjer izvlačenje plastomernih vlakana, istezanje i razvlačenje taljevine pri ekstrudiranju) odnosno promjena strukture naglim hlađenjem i zamrzavanjem orijentacije. Promjenu svojstava polimernih tvorevina moguće je ostvariti i naknadnim umrežavanjem umreživih polimera (duromeri i elastomeri), radijacijskim umrežavanjem (plastomernih

kabelskih prevlaka), zagrijavanjem na propisanu temperaturu (tempiranje otpresaka od polimetil-metakrilata radi ukidanja napetosti).

Za postupke preoblikovanja i odvajanja uobičajen je zajednički naziv obrada. Za postupke prevlačenja mogući su izrazi oplemenjivanje površine izratka, odnosno površinska zaštita izratka.

## **POLIMERI KOJI SE KORISTE KAO BIOMATERIJALI**

Bez obzira što se može stotine polimera primijeniti kao biomaterijali samo se 10 do 20 polimera upotrebljava u medicini.

### **PRIMJENA POLIMERNIH BIOMATERIJALA:**

#### **Polivinilklorid (PVC)**

PVC je amorfni polimer. Primjenjuje se u proizvodnji vrećica za krv (transfuzija), za pakiranje kirurških instrumenata, sredstva za dijalizu, vrećice za katetar. Koristi se također za slušne aparate, facijalne proteze (na licu), kod srca, za pluća, bubrege i jetru, kod jednjaka, te kod gastrovaskularnih segmenata.

#### **Polietilen (PE)**

Postoje 5 različitih grupa polietilena: (HDPE) visoka gustoća, (LPDE) niska gustoća, (LLDPE) linearno niska gustoća, (VLDPE) vrlo niska gustoća i (UHMWPE) ultra visoka molekularna masa.

HDPE se koristi za farmaceutske boce, za netkane proizvode te za čepove i kape. LPDE se koristi za pokretne zahtjeve te za netkane laminatne folije. LLDPE se koristi za proizvodnju vrećica koje su otporne na pucanje i oštećenje. VLDPE se koristi kod proizvodnje epruveta. A UHMWPE koji ima ultra visoku molekularnu masu se koristi u ortopediji, gdje se javljaju opterećenja, najčešće u predjelu kuka. Općenito se polietilen najčešće koristi kod koljena, zglobova te pacemakera.

#### **Polipropilen (PP)**

Polipropilen ima visoku sposobnost savitljivosti – pregibljivosti te ima dobru otpornost na pukotinsku koroziju. A najviše se primjenjuje na protezama kod spajanja prstiju. Polipropilen se upotrebljava za šavove, netkane proizvode. Koristi se za spajanje nekih zglobova i kod jednjaka.

**Polimetilmetakrilat (PMMA)**

Komercijalni polimetilmetakrilat je amorfan materijal sa velikom otpornošću na razrijeđene alkalije te ostale anorganske solucije. Poznat je po izvanrednoj prozornosti te ima visok faktor loma svjetlosti ( $\lambda = 1,49$ ). Također ima dobra degradacijska svojstva tako da je jedan od najbiokompatibilnijih polimera. Polimetilmetakrilat se koristi najčešće kod krvnih pumpi te kod membrana na dijaliznim napravama. Također se koristi za kontaktne leće, a pokazao se i kao dobar cement za kosti. Kod proizvodnje kontaktnih leća se dodaje grupa  $-CH_2OH$  koja omogućuje zadržavanje vode na površini leća.

**Polistiren (PS)**

Najčešće se koristi za izradu flašica i bočica.

**Poliester**

Poliester se kao polietileneter (PET) usavršio kao biomaterijal zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava. PET je jedan od važnijih u ovoj grupi polimera koji se primjenjuju u medicini. Upotrebljava se za šavove, umjetne vaskularne izdanke te srčane zalistke. Također se koristi kod bubrega, jetre i kod pluća.

**Politetrafluroetilen (PTFE)**

Politetrafluroetilen je poznatiji pod nazivom teflon. Napravljen je iz tetrafluroetilenom pod pritiskom katalizatora peroksida koji se razgrađuje u vodu zbog hlađenja reakcije. Teflon ima poprilično visoku gustoću, te dosta nizak modul elastičnosti (0,5 GPa) te tlačnu čvrstoću (14 MPa). Teflon se ne može prerađivati injekcijskim prešanjem ili taljenjem zbog visokog viskoziteta taljenja. Najčešće se primjenjuje za urološka pomagala te za umjetne vaskularne izdanke.

**Poliuretan**

Koristi se za folije, cjevovode i neke komponente.

## PRIMJENA POLIMERA NA POJEDINE DJELOVE TIJELA

**Uši:** polietilen, silikon, polivinil-klorid (PVC)

**Zubne proteze:** polietilen sa ultra visokom molekularnom masom (UHMWPE), epoksidi

**Facijalne proteze (na licu):** akrilik, PVC, poliuretan (PUR)

**Probavni trakt:** akrilik, silikon, najlon

**Srce i dijelovi srca:** poliester, silikon, PVC

**Pacemaker:** polietilen, acetal

**Pluća, bubrezi, jetra:** poliester, polialdehid, PVC

**Jednjak:** polietilen, polipropilen (PP), PVC

**Krvne žile:** PVC, poliester

**Gastrovaskularni segmenti:** silikon, PVC, najlon

**Zglobovi prstiju:** silikon, UHMWPE

**Zglobovi ostalih kostiju:** akrilik, najlon, silikon, PUR, PP, UHMWPE

**Koljeno:** polietilen

## STERILIZACIJA

Sterilizacija biomedicinskih polimera je vrlo važan aspekt kod svojstava jer polimeri imaju manju termičku i kemijsku stabilnost od ostalih materijala kao što su keramika i metali. Naravno teže ih je i sterilizirati uporabom konvencionalne tehnike. Uobičajna primjena sterilizacije su grijanje sa suhom parom, radiacija i etilenski oksidni plin.

## 5. KOMPOZITI

Na području biomaterijala upotreba kompozita je veća nego ikad prije zbog dobrih mehaničkih svojstava, prvenstveno zbog male mase i visoke čvrstoće.

Definicija i podjela kompozitnih materijala

Kompozitni materijali su dobiveni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Time se može postići viša krutost, čvrstoća, žilavost, težina, bolje ponašanje kod povišenih temperatura, antikorozivnost te toplinska i električna vodljivost.

Kompoziti mogu biti:

- metalno-metalni
- metalno-keramički
- metalno- polimerni
- keramičko-polimerni
- keramičko-keramički
- polimerno-polimerni
- polimerno-metalni

Kompoziti se načelno mogu podijeliti na metalne, keramičke i polimerne. Ti materijali su osnova u kompozitu i to se naziva matrica kojoj se pridodaju različiti dodaci da se postignu ranije spomenuta svojstva.

Osnovni tipovi kompozita su:

- kompoziti s česticama
- kompoziti s vlaknima
- slojeviti kompoziti

Ukupno ponašanje kompozita ovisi o:

- svojstvima matrice i ojačala
- veličini i rasporedu konstituenata
- volumnom udjelu konstituenata

- obliku konstituenata
- prirodi i jakosti veze između konstituenata

### Proizvodnja kompozita

Kako bi se postigla optimalna svojstva, vlakna trebaju u matricu biti uložena na odgovarajući način. Kontinuirana vlakna uobičajno se raspoređuju jednosmjerno, ortogonalno i namotavanjem.

Načini proizvodnje:

- lijevanje
- preprezi (proizvedeno od tkanine, koja se natopi polimerom)
- trake
- predprevlačenje
- deformiranje i difuzijsko povezivanje
- metalurgija praha
- pultrudiranje (kod proizvodnje konstantnog poprečnog presjeka)

### Biokompatibilnost

Ugljik se uspješno upotrebljava kao biomaterijal. Vlakna na bazi ugljika u kompozitu su poznata po tome da su inertna u vodenom okolišu, čak i u morskoj vodi. Ako su kompoziti postavljeni blizu metalnog implatata moguća je galvanska korozija. Kompozitni materijali sa polimernom matricom absorbiraju vodu kada se postave u tijelo. Upijanje vlage kod polimernih konstituenata također uzrokuje bubrenje. Fleksibilne kompozitne pločice za kosti imaju efekt bržeg izlječenja ali krhotine čestica iz kompozita dovode do stranih reakcija tijela koje uzrokuju ultra visoke molekularne mase polipropilena.



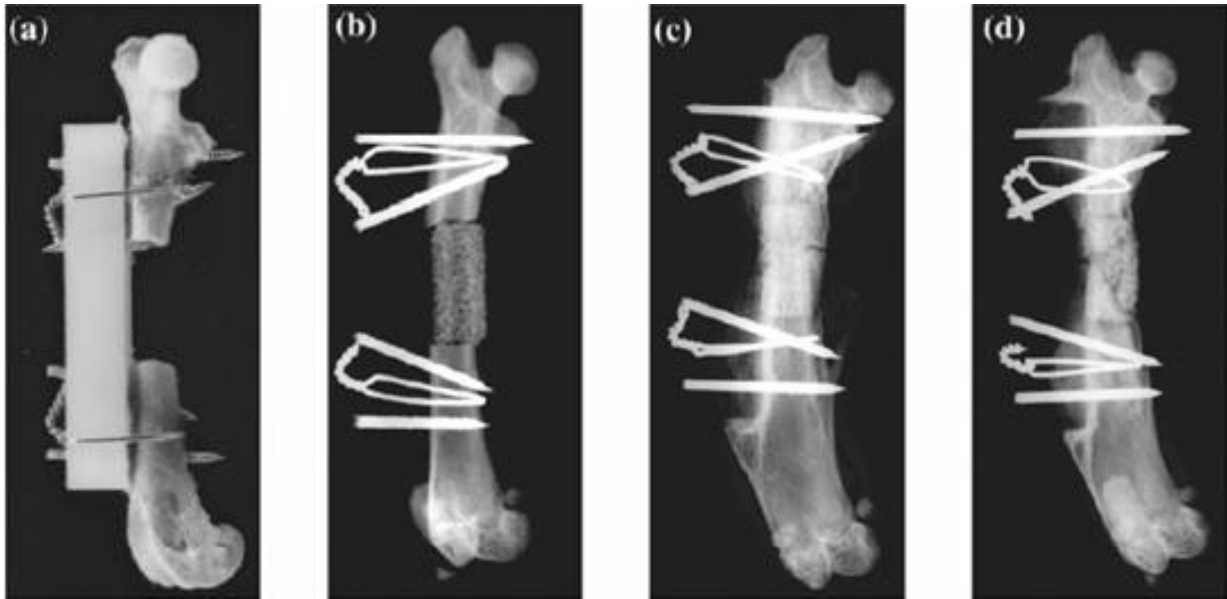
## KERAMIKA:

Keramički biomaterijali su vrlo upotrebljivi kad je riječ o tijesnim vezama među tkivima. Izrazito su biokompatibilni i ne puštaju ione kao metali. Keramika je krhka i lakše lomljiva od prirodnih biomaterijala kao što je kost. Problem kod keramike je i njezina sama proizvodnja.

Tablica 8: Osnovna mehanička svojstva nekih keramika: [1]

Materijali	Vlačna čvrstoća (MPa)	Modul elastičnosti (GPa)
Aluminij	300	380
C-Si kompoziti	690	21
Cirkonij	820	220
Hidroksiapatit (HA)	50	95

Kalcijev fosfat (TCP,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) se je pokazao izrazito biokompatibilan i sposoban tvoriti čvrste veze sa kosti. TCP se najčešće upotrebljava kao porozna zrnata struktura koja zapuni koštane defekte. Kod cijeljenja je važno da se djelovi koji su zapunjeni TCP-om ne opterećuju dok potpuno ne zaraste nova kost. Nakon toga je kost moguće opteretiti. Postoje indikacije na mogućnost resorpcije i izmjene TCP-a i sličnih materijala (kalcijev sulfat i kalcijev karbonat) sa novom kosti kod procesa zarašćivanja kosti u pore. Na slici je prikazan proces cijeljenja kosti štakora uz pomoć hidroksiapatita i TCP-a (HA/TCP) koje je bilo zapunjeno sa osnovnim ljudskim stanicama (MSC), koje imaju sposobnost promjene u koštane stanice (osteoplaste).



Slika 15: Rentgenska slika kosti štakora (a) prije implatacije, (b) odmah nakon implatacije, (c) 12 tjedana po implataciji HA/TCP materijala, koji je prepojen sa MSC ljudskim stanicama i (d) 12 tjedana poslije implatacije HA/TCP materijala bez MSC ljudskih stanica. U oba primjera je došlo do zacjelivanja kosti samo što je efekt kod implatata sa MSC ljudskim stanicama učinkovitiji. [1]

Aluminijev oksid ( $Al_2O_3$ ) je interna keramika i korozijski postojana u jako dinamičnom sistemu kao što je ljudsko tijelo. Ima relativno dobre mehaničke karakteristike ali je spram kosti jako lomljiv. Aluminijev oksid kod sintetizacije sa visokim tlakom i kod temperature  $1600\text{ }^{\circ}C$  tvori relativno glatku površinu. Zbog izrazite otpornosti na trošenje je taj materijal primjeren za proteze na zglobovima.

## 6. ZAKLJUČAK

Brzim razvojem molekularne biologije moguće je sagraditi proteine sa prilagodljivom strukturom. Na kraju krajeva bi mogli napraviti polimere sa optimalnim mehaničkim ili drugim svojstvima, koje tijelo ne bi prepoznavalo kao strano. U razvoju su polimeri na koje bi se mogle pričvrstiti biomolekule, koje bi štatile polimer pred imunološkim sistemom. Razvijaju se također biomaterijali, koji bi u ortopedske namjene služili toliko vremena, dok se oštećeno tkivo ne bi obnovilo. Problem kod takvih materijala je u tome, što se teško dostiže pravi omjer između biokompatibilnosti, resorpcije i izdržljivosti materijala. Također je važna i sterilizacija. Ugrađeni materijal mora biti sterilan da se izbjegnu infekcije koje uzrokuju bolesti ili smrt. Sterilizacija se najčešće provodi u atmosferi pregrijane pare. Dostignuća u nanotehnologiji otvaraju nove mogućnosti u razvoju biomaterijala. Tako je moguće napraviti nanostrukture, koje su dovoljno male da mogu neometano prelaziti preko stanične membrane i utjecati na stanični DNK. Kombinacijom nanomaterijala i biomaterijala moguće je napraviti materijale koji imaju bolja mehanička svojstva. U budućnosti bi sa razvojem robotike i umjetnih živaca možda bilo moguće konstruirati cijeli dio tijela kao što su noge ili ruke sa istom funkcionalnošću ili čak boljom. Neka arheološka nalazišta nam otkrivaju da su implantate upotrebljavali već Rimljani koji su zlatnim žicama učvršćivali zube. To dokazuje da je pojam biokompatibilnost poznat preko 2000 godina, a umjetni zubi su bili prva proteza u ljudskom tijelu. Od umjetnih zuba pa sve do danas, znanost, tehnologija i otkrića novih materijala su doveli do toga da možemo izmijeniti svaki dio u ljudskom tijelu. No nažalost na svijetu ima mnogo bolesnih ljudi koji nisu dovoljno ekonomski jaki da si mogu priuštiti nešto takvo. Bez obzira što je tehnologija napredna mnoge stvari se danas još testiraju i nisu posve sigurne. Također kod dizajna implantata nije dovoljan samo inženjer strojarstva nego i sam liječnik. Liječnik osmisli rješenje problema spram uvjeta primjene, a inženjer postavi mehaničke, matematičke temelje te izvrši konstruktivnu razradu i razvoj proizvoda.

Što se troškova tiče, najviše otpada na razvoj novih materijala i tehnologija zbog kojih je i sam implantat također skup. Trenutno se u svijetu potroši oko 24 milijarde dolara godišnje na razvoj materijala i pomagala [2].

Važno je napomenuti da se svi implantati proizvode po standardima kao i ostale strojarske konstrukcije. Također je od velike važnosti i standard biokompatibilnosti kojeg je postavila američka administracija za hranu i lijekove [1]. Metode određivanja standarda omogućuju uspoređivanje

rezultata kod ostalih istraživanja. Također kod upotrebe materijala kojeg standardi zahtjevaju možemo korisniku objasniti svojstva materijala.

Istraživanja kod biomaterijala je uzbudljivo i brzo rastuće područje znanosti. Proces proizvodnje medicinskih uređaja kontrolira američka administracija za hranu i lijekove te daje suglasnost u proizvodnim postupcima. Na to utječu također očekivanja bolesnika. Biomaterijali budućnosti povezuju biološke faktore (npr. rast kosti) direktno na površinu materijala da unaprijede biokompatibilnost i bioaktivnost. Istraživanja također teže smanjenju mase i povećanju mehaničkih i fizikalnih svojstava biomaterijala. Znanost o biomaterijalima je multidisciplinarno i profitno područje, koje teži poboljšavanju zdravlja ljudi. Takvo istraživanje i otkrivanje novih biomaterijala je zanimljivo i upotrebljivo.

## LITERATURA:

1. The Biomedical Engineering Handbook, Second Edition - Section 04 Biomaterials
2. Ratner, B.; Hoffman, A.; Schoen, F.; Lemons, J.: Biomaterials Science, An introduction to materials in medicine
3. Čatić, I: Proizvodna polimernih tvorevina, Zagreb, 2006
4. Filetin, T.; Kovačiček, F.; Indof, J.: Svojstva i primjena polimernih materijala, Zagreb, 2002